










METHOD FOR SELECTIVE PRODUCTION OF RACEMIC METALLOCENE COMPLEXES

Patent number: WO9915538
Publication date: 1999-04-01
Inventor: GREGORIUS HEIKE [DE]; SUELING CARSTEN [DE];
BIDELL WOLFGANG [DE]; BRINTZINGER HANS-
HERBERT [CH]; DAMRAU HANS-ROBERT-HELLMUTH
[DE]; WEBER ARMIN [DE]
Applicant: TARGOR GMBH [DE]; GREGORIUS HEIKE [DE];
SUELING CARSTEN [DE]; BIDELL WOLFGANG [DE];
BRINTZINGER HANS H [CH]; DAMRAU HANS
ROBERT HELLMUTH [DE]; WEBER ARMIN [DE]
Classification:
- international: C07F17/00; C08F10/00; C07B53/00
- european: C07F17/00; C08F10/00
Application number: WO1998EP05918 19980917
Priority number(s): DE19971041876 19970923

Also published as:

 EP1017702 (A1)
 US6262286 (B1)
 DE19741876 (A1)
 EP1017702 (B1)

Cited documents:

 DE19525184
 XP002089631
 XP004023851
 XP002089633
 XP002089634
more >>

Abstract of WO9915538

The invention relates to a method for selective production of racemic metallocene complexes through conversion of bridged or non-bridged transition metal complexes with cyclopentadienyl derivatives of alkali metals or alkaline-earth metals and/or an attaching substitution of aromatic ligands.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07F 17/00, C08F 10/00, C07B 53/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/15538 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. April 1999 (01.04.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05918 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. September 1998 (17.09.98) (30) Prioritätsdaten: 197 41 876.7 23. September 1997 (23.09.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4G, D-55116 Mainz (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GREGORIUS, Heike [DE/DE]; Salinenstrasse 6, D-55543 Bad Kreuznach (DE). SÜLING, Carsten [DE/DE]; Albrecht-Dürer-Ring 20c, D-67227 Frankenthal (DE). BIDELE, Wolfgang [DE/DE]; Dahlienstrasse 19, D-67112 Mutterstadt (DE). BRINTZINGER, Hans-Herbert [DE/CH]; Unterdorf- strasse 17, CH-8274 Taegerswilen (CH). DAMRAU, Hans-Robert-Hellmuth [DE/DE]; Bodanstrasse 21, D-78462 Konstanz (DE). WEBER, Armin [DE/DE]; Marienstrasse 2, D-88677 Markdorf (DE). (74) Anwalt: BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; D-67056 Lud- wigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD FOR SELECTIVE PRODUCTION OF RACEMIC METALLOCENE COMPLEXES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN HERSTELLUNG RACEMISCHER METALLOCENKOMPLEXE (57) Abstract <p>The invention relates to a method for selective production of racemic metallocene complexes through conversion of bridged or non-bridged transition metal complexes with cyclopentadienyl derivatives of alkali metals or alkaline-earth metals and/or an attaching substitution of aromatic ligands.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallocenkomplexen durch Umsetzung von verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallkomplexen mit Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen und gegebenenfalls anschließende Substitution der Aromatliganden.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

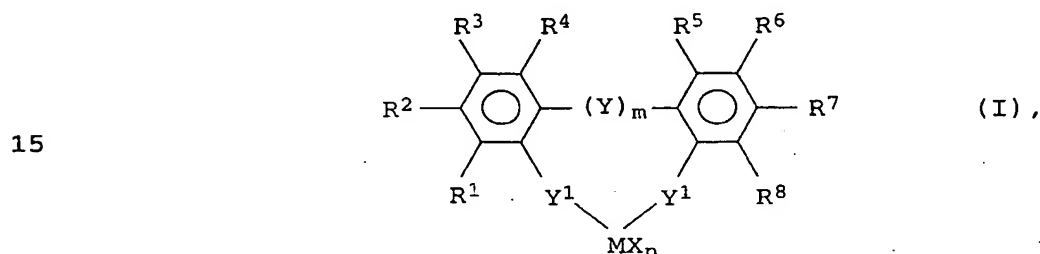
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur selektiven Herstellung racemischer Metallocenkomplexe

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallocenkomplexen durch Umsetzung von verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexen

10 der allgemeinen Formel I



20 in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

- | | |
|------------------------------------|--|
| M | Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der |
| 25 | Lanthanoiden, |
| X | gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C ₁ - bis C ₁₀ -Alkyl, C ₆ - bis C ₁₅ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 |
| 30 | bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR ¹⁰ oder -NR ¹⁰ R ¹¹ , |
| n | eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht, |
| 35 R ¹ , R ⁸ | gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C ₁ - bis C ₂₀ -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C ₁ - bis C ₁₀ -Alkyl als Rest tragen kann -, C ₆ - bis C ₁₅ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis |
| 40 | 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R ⁹) ₃ mit R ⁹ gleich oder verschieden C ₁ - bis C ₂₀ -Alkyl, C ₃ - bis C ₁₀ -Cycloalkyl, C ₆ - bis C ₁₅ -Aryl, |
| 45 | wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können, |

2

R² bis R⁷

gleich oder verschieden Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkylrest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl,

benachbarte Reste R² bis R⁷ können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,

15

R¹⁰, R¹¹

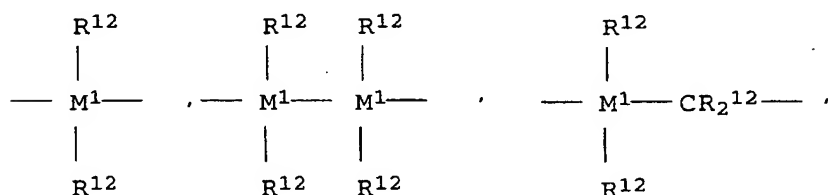
C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

20

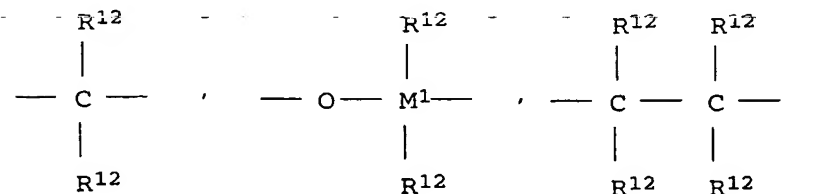
Y, Y¹

gleich oder verschieden

25



30



35

= BR¹², = AlR¹², -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂,
= NR¹², = CO, = PR¹² oder = P(O)R¹²,

wobei

40 R¹²

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₈-C₄₀-Arylalkenyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R¹² mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

45

3

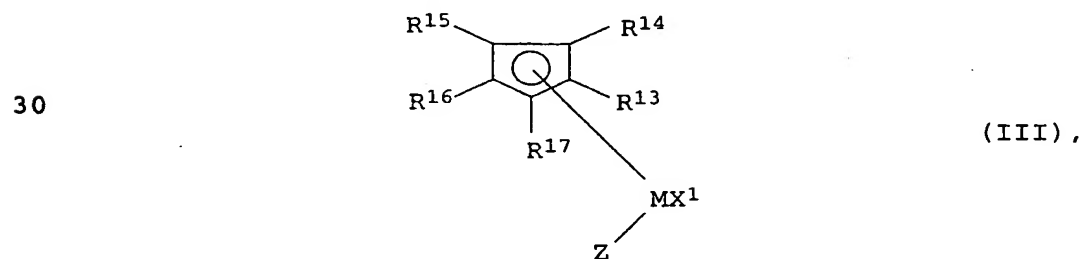
M¹ Silicium, Germanium oder Zinn ist und

m 0, 1, 2, 3 bedeutet,

5 oder Y nicht-verbrückend ist und für zwei Reste R' und R'' steht, wobei

R' und R'' gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff,
 10 Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Rest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, oder zusammen mit benachbarten Resten R⁴ oder R⁵ für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen
 20 stehen, und die genannten Rest vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,

mit Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen und gegebenenfalls anschließende Substitution des verbrückten
 25 Aromatliganden oder der beiden nicht verbrückten Aromatliganden; racemische Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel III



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

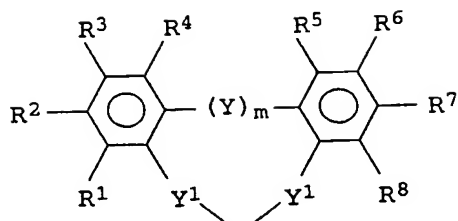
M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal,
 40 Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

45

4

X¹

5



wobei:

10

R¹, R⁸

gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Rest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

15

20

R² bis R⁷

25

30

35

gleich oder verschieden Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkylrest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, benachbarte Reste R² bis R⁷ können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,

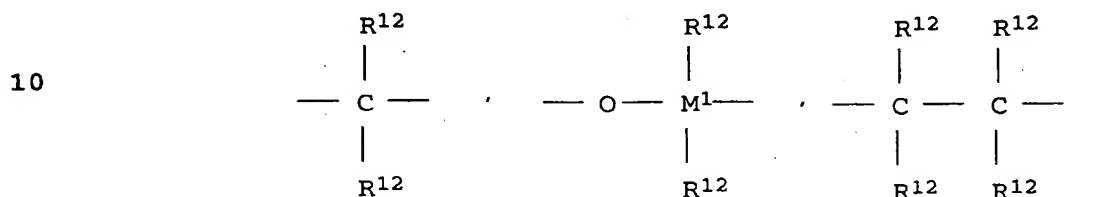
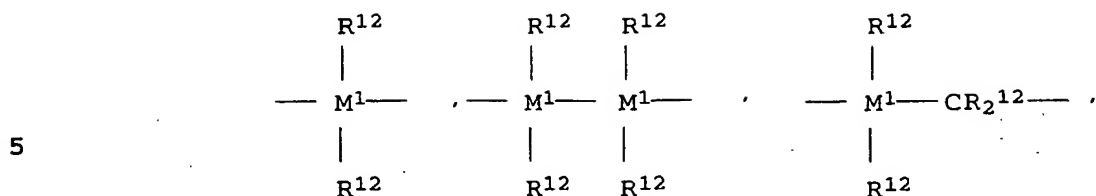
Y, Y¹

gleich oder verschieden

40

45

5



15 $= \text{BR}^{12}$, $= \text{AlR}^{12}$, $-\text{Ge}-$, $-\text{Sn}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $= \text{SO}$, $= \text{SO}_2$,
 $= \text{NR}^{12}$, $= \text{CO}$, $= \text{PR}^{12}$ oder $= \text{P}(\text{O})\text{R}^{12}$,

wobei

20 R^{12} gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen,
 C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl,
 C_6 - C_{10} -Aryl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl,
 C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_8 - C_{40} -Arylalkenyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl
 25 bedeuten, oder wobei zwei Reste R^{12} mit den sie
 verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M^1 Silicium, Germanium oder Zinn ist und

m 0, 1, 2, 3 bedeutet,

30 oder Y nicht-verbrückend ist und für zwei Reste R'
 und R'' steht, wobei

R' und R'' gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff,
 35 Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 3- bis
 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C_1 - bis
 C_{10} -Alkyl als Rest tragen kann -, C_6 - bis C_{15} -Aryl,
 Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6
 40 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10
 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Aryl-
 rest, $\text{Si}(\text{R}^9)_3$ mit R^9 gleich oder verschieden C_1 - bis
 C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl,
 oder zusammen mit benachbarten Resten R^4 oder R^5 für
 45 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise
 gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen

6

stehen, und die genannten Rest vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,

5 R^{13} bis R^{17} gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, - das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann -, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder

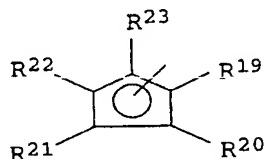
10 $Si(R^{18})_3$ mit

R^{18} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

15

Z

für



steht,

20

wobei die Reste

R^{19} bis R^{23} gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, - das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann -, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{24})_3$ mit

30

 R^{24}

gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

oder wobei die Reste

35

 R^{16} und Z

gemeinsam eine Gruppierung $-[T(R^{25})(R^{26})]_q-E$ bilden, in der

T

40

gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

 R^{25} , R^{26}

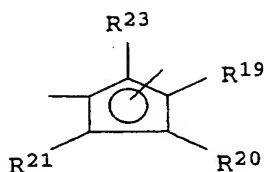
für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl

45 q

für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4,

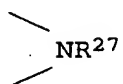
E für

5

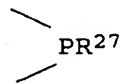


oder A steht, wobei A —O— ,

—S— ,



oder



bedeutet,

10

mit R²⁷

gleich oder verschieden C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R²⁸)₃

15 mit R²⁸

gleich oder verschieden C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl oder Alkylaryl

und die Verwendung von racemischen Metallocenkomplexen gemäß Formel III als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagentien oder als Katalysatoren in der Stereoselektivsynthese.

Neben der stereospezifischen Olefinpolymerisation bietet in zunehmendem Maße die enantioselektive organische Synthese interessante Anwendungsmöglichkeiten für chirale Metallocenkomplexe von Metallen der III. - VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. Beispielfhaft seien hier enantioselektive Hydrierungen prochiraler Substrate genannt, beispielsweise prochiraler Olefine, wie in R. Waymouth, P. Pino, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990), S. 4911-4914 beschrieben, oder prochiraler Ketone, Imine und Oxime, wie in der WO 92/9545 beschrieben.

Weiterhin seien genannt die Herstellung optisch aktiver Alkene durch enantioselektive Oligomerisation, wie in W. Kaminsky et al., Angew. Chem. 101 (1989), S. 1304-1306 beschrieben, sowie die enantioselektive Cyclopolymerisation von 1,5-Hexadienen, wie in R. Waymouth, G. Coates, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991), S. 6270 - 6271 beschrieben.

40

Die genannten Anwendungen erfordern im allgemeinen den Einsatz eines Metallocenkomplexes in seiner racemischen Form, d.h. ohne meso-Verbindungen. Von dem bei der Metallocensynthese des Standes der Technik anfallenden Diastereomerengemisch (rac.- u. meso-Form) muß zunächst die meso-Form abgetrennt werden. Da die meso-

Form verworfen werden muß, ist die Ausbeute an racemischem Metallocenkomplex gering.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur selektiven Herstellung von racemischen, praktisch (NMR-Meßgenauigkeit) meso-Isomer-freien Metallocenkomplexen zu finden.

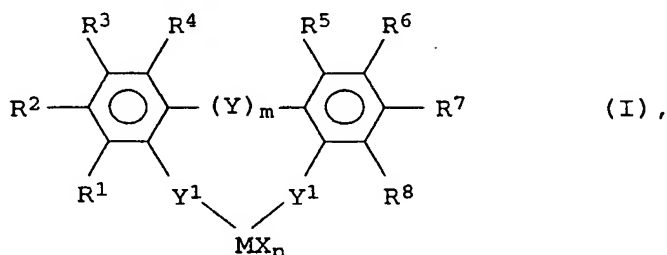
Eine weitere Aufgabe war es, racemische Metallocenkomplexe zu finden, welche entweder direkt als oder in Katalysatoren, vornehmlich für die Olefinpolymerisation, verwendet werden können, oder die nach Modifizierung, beispielsweise nach der Substitution eines "Hilfsliganden", als, oder in Katalysatoren, vornehmlich für die Olefinpolymerisation, verwendet werden können, oder die als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese verwendet werden können.

Demgemäß wurde das in den Patentansprüchen definierte Verfahren, die racemischen Metallocenkomplexe III, sowie deren Verwendung als Katalysatoren oder in Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese gefunden.

Die Begriffe "meso-Form", "Racemat" und somit auch "Enantiomere" in Verbindung mit Metallocenkomplexen sind bekannt und beispielsweise in Rheingold et al., Organometallics 11 (1992), S. 1869 - 1876 definiert.

Der Begriff "praktisch meso-frei" wird hier so verstanden, daß mindestens 90 % einer Verbindung in Form des Racemats vorliegen.

Die erfindungsgemäßen, verbrückten oder unverbrückten Übergangsmetallaromatkomplexe haben die allgemeine Formel I



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

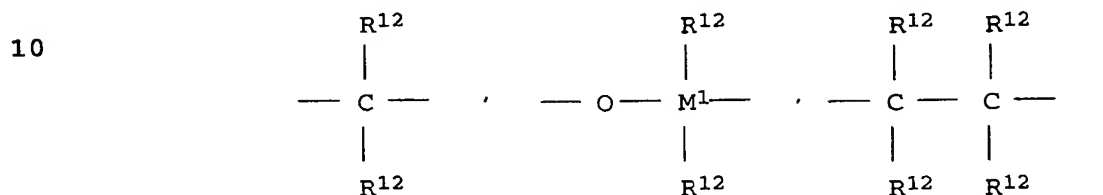
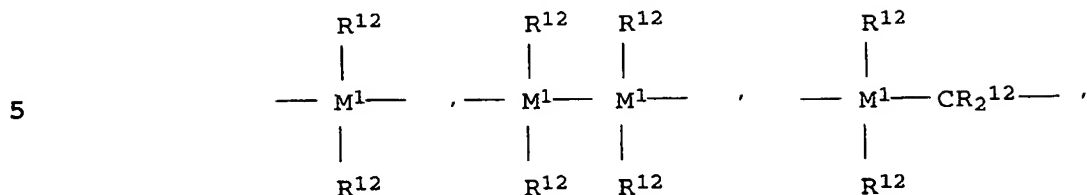
9

- M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,
- 5 X gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR¹⁰ oder -NR¹⁰R¹¹,
- 10 n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,
- 15 R¹, R⁸ gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Rest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,
- 25 R² bis R⁷ gleich oder verschieden Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkylrest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl,
- 30 benachbarte Reste R² bis R⁷ können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,
- 35 R¹⁰, R¹¹ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,
- 40
- 45

10

Y, Y¹

gleich oder verschieden



= BR¹², = AlR¹², -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂,
 = NR¹², = CO, = PR¹² oder = P(O)R¹²,

wobei

20 R¹² gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen,
 C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₆-C₁₀-Fluoraryl,
 C₆-C₁₀-Aryl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₂-C₁₀-Alkenyl,
 C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₈-C₄₀-Arylalkenyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl
 bedeuten, oder wobei zwei Reste R¹² mit den sie
 25 verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M¹ Silicium, Germanium oder Zinn ist und

m 0, 1, 2, 3 bedeutet,

30

oder Y nicht-verbrückend ist und für zwei Reste R'
 und R'' steht, wobei

R' und R''

35

gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff,
 Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis
 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis
 C₁₀-Alkyl als Rest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl,
 Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6
 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10
 40 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Aryl-
 rest, Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis
 C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl,
 oder zusammen mit benachbarten Resten R⁴ oder R⁵ für
 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise
 45 gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen

11

stehen, und die genannten Rest vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können.

Bevorzugte Metalle M sind Titan, Zirkonium und Hafnium, insbesondere Zirkonium.

Gut geeignete Substituenten X sind Fluor, Chlor, Brom, Iod, vorzugsweise Chlor, weiterhin C₁- bis C₆-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl, vorzugsweise tert.-Butyl. Außerdem gut geeignet als Substituenten X sind Alkoholate -OR¹⁰ oder Amide -NR¹⁰R¹¹ mit R¹⁰ oder R¹¹ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest. Derartige Reste X sind beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl, tert.-Butyl, Phenyl, Naphthyl, p-Tolyl, Benzyl, Trifluormethyl, Pentafluorphenyl.

Die Substituenten R¹ und R⁸ sind gleich oder verschieden und bedeuten Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkylrest, wie Methyl, Ethyl Propyl tragen kann. Beispiele für derartigen Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclopentyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Norbornyl. Weiterhin bedeuten die Substituenten R¹ und R⁸ C₆- bis C₁₅-Aryl, wie Phenyl, Naphthyl; Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie p-Tolyl; Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie Benzyl, Neophyl oder sie bedeuten Triorganosilyl wie Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, beispielsweise Trimethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Triphenylsilyl. Die genannten Reste können selbstverständlich auch teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein, beispielsweise mit S-, N-, O-, oder Halogenatom-haltigen Strukturelementen. Exemplarisch seien für derartige substituierte Reste R¹ und R⁸ genannt die Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluorpropyl-, Heptafluorisopropyl-, Pentafluorphenylgruppe.

Bevorzugte Substituenten R¹ und R⁸ sind solche, die viel Raum in Anspruch nehmen. Üblicherweise nennt man solche Substituenten sperrige Substituenten. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie sterische Hinderung hervorrufen können.

Im allgemeinen versteht man unter diesen Gruppen kohlenstoff- oder siliziumorganische Reste mit hohem Raumbedarf (sperrige Reste), aber auch Fluor und vorzugsweise Chlor, Brom und Iod. Die Anzahl der Kohlenstoffatome die in derartigen kohlenstoff- oder

siliziumorganischen Resten enthalten sind, liegt üblicherweise nicht unter drei.

Bevorzugte nicht-aromatische, sperrige Reste sind solche kohlenstoff- oder siliziumorganischen Reste, die in α -Stellung oder höherer Stellung verzweigt sind. Beispiele für derartige Reste sind verzweigte C₃- bis C₂₀-aliphatische, C₉- bis C₂₀-araliphatische Reste und C₃- bis C₁₀-cycloaliphatische Reste, wie isopropyl, tert.-Butyl, iso-Butyl, neo-Pentyl, 2-Methyl-2-phenylpropyl (Neophyl), Cyclohexyl, 1-Methylcyclohexyl, Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl (2-Norbornyl), Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl (1-Norbornyl), Adamantyl. Weiterhin kommen als solche Reste siliziumorganische Reste mit drei bis dreißig Kohlenstoffatomen in Frage, beispielsweise Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Triphenylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Tritolylsilyl oder Bis(trimethylsilyl)methyl.

Bevorzugte aromatische, sperrige Gruppen sind in der Regel C₆- bis C₂₀-Arylreste, wie Phenyl, 1- oder 2-Naphthyl oder vorzugsweise C₁- bis C₁₀-alkyl- oder C₃- bis C₁₀-cycloalkylsubstituierte aromatische Reste wie 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Di-tert.-Butylphenyl, Mesityl.

Ganz besonders bevorzugte Substituenten R¹ und R⁸ sind i-Propyl, tert.-Butyl, Trimethylsilyl, Cyclohexyl, i-Butyl, Trifluormethyl, 3,5-Dimethylphenyl.

Im bevorzugten Substitutionsmuster sind R¹ und R⁸ in Formel I gleich.

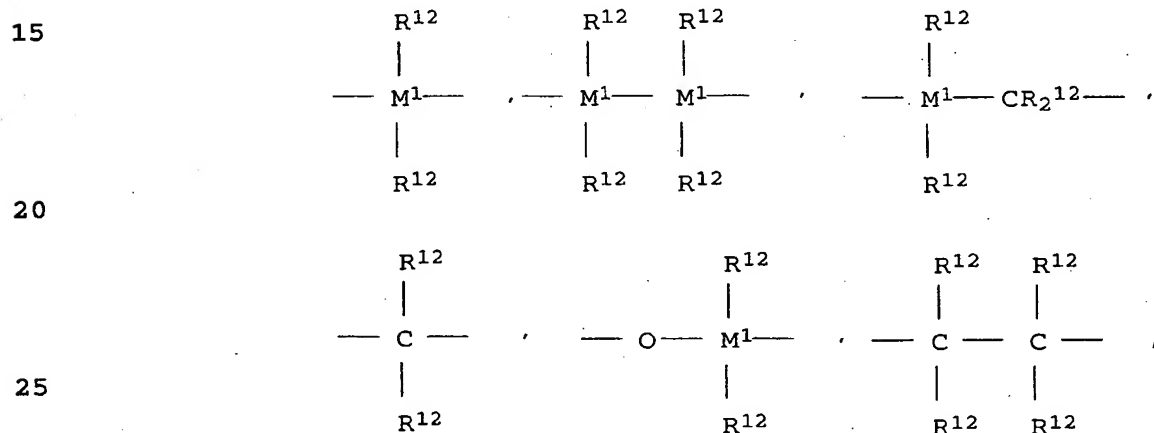
Die Substituenten R² bis R⁷ sind gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, Propyl tragen kann. Beispiele für derartigen Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclopentyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Norbornyl. Weiterhin bedeuten die Substituenten R² bis R⁷ C₆- bis C₁₅-Aryl, wie Phenyl, Naphthyl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie p-Tolyl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie Benzyl, Neophyl oder sie bedeuten Triorganosilyl wie Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, beispielsweise Trimethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Triphenylsilyl. Die Reste R² bis R⁷ können aber auch derartig miteinander verbunden sein, daß benachbarte Reste für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen. Vorzugsweise sind die Reste R³ und R⁴ und/oder die Reste R⁵ und R⁶ mit einer C₂-Brücke derartig verbunden, daß ein benzoanelliertes

13

Ringsystem (Naphthylderivat) entsteht. Die genannten Reste R^2 bis R^7 können selbstverständlich auch teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein, beispielsweise mit S-, N-, O-, oder Halogenatom-haltigen Strukturelementen. Exemplarisch seien 5 für derartige substituierte Reste R^2 bis R^7 genannt die Trifluor-methyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluorpropyl-, Heptafluoriso-propyl-, Pentafluorphenylgruppe.

Besonders bevorzugt sind die Reste R^2 und R^7 gleich und bedeuten 10 Wasserstoff und R^3 , R^4 , R^5 , R^6 haben die bereits genannte Bedeutung.

Als Brückenglieder Y, Y^1 kommen die folgenden in Frage:



= BR^{12} , = AlR^{12} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2 , = NR^{12} , = CO, = PR^{12} oder = $P(O)R^{12}$,

30

wobei

R^{12}

35

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkyl-arylgruppe bedeuten oder R^{12} und R^{13} oder R^{12} und R^{14} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

40

M^1

Silicium, Germanium oder Zinn ist.

45 Bevorzugte Brückenglieder Y, Y^1 sind Methylen $-CH_2-$, S, O, $-C(CH_3)_2-$, wobei m in Formel I vorzugsweise 1 oder 2 ist; Y^1 ist ganz besonders bevorzugt gleich und bedeutet Sauerstoff -O-. Ganz

besonders bevorzugt sind Phenolattyp-Strukturen in welchen m in Formel I 0 ist, das heißt, daß die aromatischen Ringsysteme direkt miteinander verknüpft sind, beispielsweise zum Biphenol-derivat.

5

Von den erfindungsgemäßen unverbrückten Übergangsmetallaromatkomplexen der allgemeinen Formel I sind diejenigen bevorzugt, in denen Y für Reste R' und R'' steht, die gleich oder verschieden sind und Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁- bis C₂₀-Alkyl oder 3- bis

- 10 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, Propyl tragen kann - bedeuten. Beispiele für derartige Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclopentyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Norbornyl. Weiterhin bedeuten die Substituenten R' und R'' C₆- bis C₁₅-Aryl, wie Phenyl, Naphthyl;
- 15 Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie p-Tolyl; Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie Benzyl, Neophyl oder sie bedeuten Triorganosilyl wie Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis
- 20 C₁₅-Aryl, beispielsweise Trimethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Triphenylsilyl. Die genannten Reste können selbstverständlich auch teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein, beispielsweise mit S-, N-, O-, oder Halogenatom-haltigen Strukturelementen. Exemplarisch seien für derartige substituierte
- 25 Reste R' und R'' genannt die Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluorpropyl-, Heptafluorisopropyl-, Pentafluorphenylgruppe.

Besonders bevorzugt sind R' und R'' gleich. Ganz besonders bevorzugte unverbrückte Übergangsmetallaromatkomplexe sind solche, in

- 30 der R¹, R⁸, R' und R'' gleich sind.

Die verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexe I werden im allgemeinen nach Methoden hergestellt, die dem Fachmann bekannt sind.

35

Die Synthese der verbrückten Übergangsmetallphenolatkomplexe ist beispielsweise in C. J. Schaverien, J. Am. Chem. Soc. (1995), Seiten 3008 bis 3012, beschrieben. Als gut geeignet hat sich hierbei folgendes Vorgehen erwiesen, wobei in der Regel im

- 40 Temperaturbereich von 0 bis 80°C, vorzugsweise zunächst bei ca. 20°C gearbeitet wird und die Reaktion dann durch Kochen am Rückfluß vervollständigt wird. Das Biphenol wird zunächst in einem Lösungsmittel, beispielsweise Tetrahydrofuran (THF) deprotoniert, zum Beispiel mit Natriumhydrid oder n-Butyllithium, und anschließend
- 45 wird die Übergangsmetallverbindung, beispielsweise das Halogenid, wie Titan-, Zirkonium- oder Hafniumtetrachlorid, vorteilhaft in Form des Bis-THF-Adduktes, hinzugegeben. Nach erfolgter Umsetzung

15

wird das Produkt in der Regel nach Abtrennung von Salzen durch Auskristallisieren erhalten. Die Herstellung von nicht-verbrückten Übergangsmetallphenolatkomplexen kann beispielsweise nach H. Yasuda et. al, J. Organomet. Chem. 473 (1994), Seiten 105 bis 116
5 erfolgen.

Die erfindungsgemäßen, verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexe I enthalten in der Regel noch 2 bis 4 Äquivalente einer Lewis-Base, welche in der Regel über die Syn-
10 theseroute eingeschleppt wird. Als derartige Lewisbasen sind beispielsweise zu nennen Ether, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF). Es ist aber auch möglich die Übergangsmetallaromatkomplexe Lewis-Basen-frei zu erhalten, beispielsweise durch Trocknung im Vakuum oder Wahl anderer Lösungsmittel bei der Syn-
15 these. Derartige Maßnahmen sind dem Fachmann bekannt.

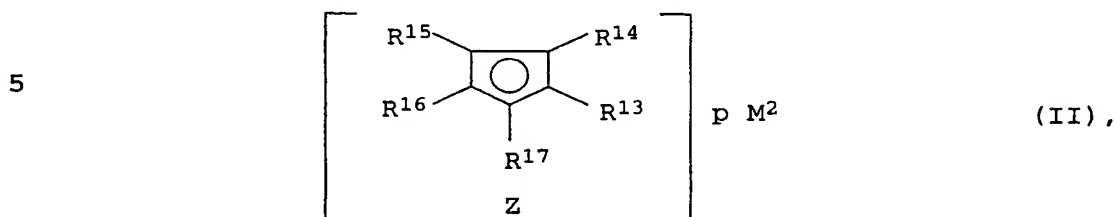
Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe werden hergestellt durch Umsetzung der verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexe I mit Cyclopentadienylderivaten der
20 Alkali- oder Erdalkalimetalle. Vorzugsweise setzt man Übergangsmetallaromatkomplexe I ein, in welchen M Zirkonium bedeutet und die Reste R^1 und R^8 die oben beschriebene, bevorzugte Bedeutung haben. Sehr gut geeignet sind Dichlorobis(6-tert.-butyl-4-methylphenoxy)zirkon · (THF)₂ und die in den Beispielen genannten Zirkon-Phenolat-Verbindungen.
25

Prinzipiell kommen als Cyclopentadienylderivate der Alkali- oder Erdalkalimetalle diejenigen in Frage, welche nach der Umsetzung mit den erfindungsgemäßen, verbrückten Übergangsmetallaromat-
30 komplexen I selektiv, praktisch meso-Isomeren-freie, racemische Metallocenkomplexe liefern.

Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe können verbrückt sein, müssen es aber nicht sein. Es genügt im allgemeinen
35 eine hohe Rotationsbarriere, insbesondere im Temperaturbereich von 20 bis 80°C, (bestimmbar mit der Methode der ¹H und/oder ¹³C-NMR-Spektroskopie) der unverbrückten Cyclopentadienyltyp-Liganden im Metallocen, damit die Metallocenkomplexe, direkt in ihrer racemischen Form isoliert werden können, ohne daß sie sich in
40 die meso-Form umwandeln können. Die Rotationsbarriere, die dies gewährleistet, liegt üblicherweise über 20 kJ/mol.

16

Gut geeignete Cyclopentadienderivate von Alkali- oder Erdalkali-
metallen sind solche der allgemeinen Formel II

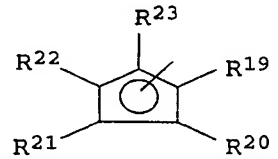


10 in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M^2 Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba,

15 R^{13} bis R^{17} gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder
20 $\text{Si}(\text{R}^{18})_3$ mit

R^{18} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

25 Z für  steht,

30 wobei die Reste

R^{19} bis R^{23} gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder
35 $\text{Si}(\text{R}^{24})_3$ mit

40 R^{24} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

oder wobei die Reste

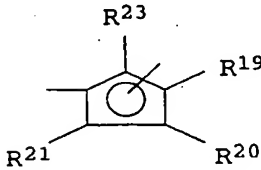
45 R^{16} und Z gemeinsam eine Gruppierung $-\text{T}(\text{R}^{25})(\text{R}^{26})_n\text{-E}$ bilden, in der

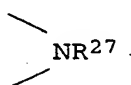
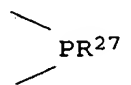
17

T gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

5 R²⁵, R²⁶ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl oder C₆- bis C₁₅-Aryl

n für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4,

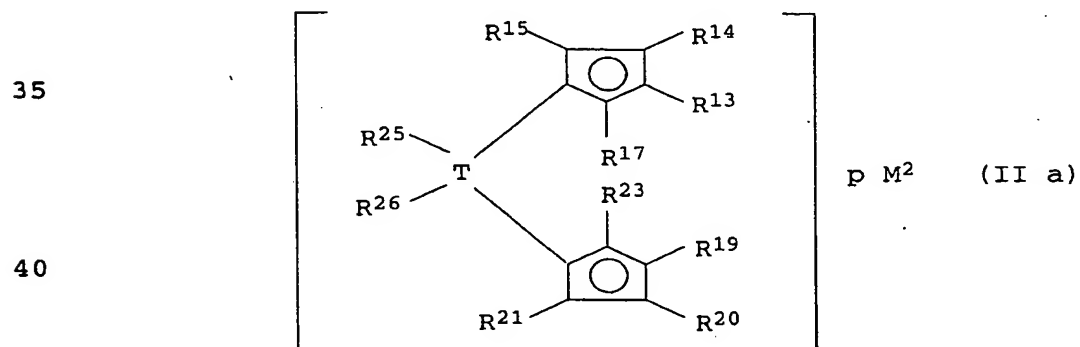
10 E für  oder A steht, wobei A — O — ,

15 — S — ,  oder  bedeutet,

mit R²⁷ 20 gleich oder verschieden C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R²⁸)₃

mit R²⁸ 25 gleich oder verschieden C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl oder Alkylaryl,
wobei p = 1 für Be, Mg, Ca, Sr, Ba und
p = 2 für Li, Na, K, Rb, Cs.

30 Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind solche in welchen M² Lithium, Natrium und insbesondere Magnesium bedeutet. Ferner sind solche Verbindungen der Formel II a)



besonders bevorzugt in welchen M² Magnesium, R¹⁷ und R²³ von
45 Wasserstoff verschiedene Substituenten bedeuten, wie C₁- bis C₁₀-Alkyl, also Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, i.-Butyl, Hexyl, weiterhin C₆-C₁₀-Aryl, wie

Phenyl oder Trialkylsilyl, wie Trimethylsilyl, $T(R^{25}R^{26})$ für Bis- C_1-C_{10} -alkylsilyl oder Bis- C_6-C_{10} -arylsilyl steht wie Dimethylsilyl, Diphenylsilyl, weiterhin für 1,2-Ethandiyl, Methylen und die Reste R^{13} bis R^{15} und R^{19} bis R^{25} die bereits genannte Bedeutung haben und insbesondere ein Indenyltyp-Ringsystem oder ein Benzoindenyltyp-Ringsystem bilden.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen II sind jene, welche in den Beispielen beschrieben werden und außerdem

10

Dimethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)-magnesium

15

Diethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)-magnesium

Dimethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-magnesium

20 Dimethylsilandiylbis(3-tert.-pentyl-5-methylcyclopentadienyl)-magnesium

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethylindenyl)magnesium

25 1,2-Ethandiylbis(1-(2,4,7-trimethylindenyl))magnesium

Dimethylsilandiylbis(1-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)magnesium

30

Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)magnesium

Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methylindenyl)magnesium

35 Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)-magnesium

40 Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-6-isopropylindenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-1-benzindenyl)magnesium

45

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-1-benzindenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-1-benzindenyl)magnesium

Diphenylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)magnesium

5 Phenylmethethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)magnesium

Ethandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-tetrahydrobenzindenyl)magnesium

10

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)magnesium

15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)magnesium

20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-isopropyl-1-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphtyl-1-indenyl)magnesium

25

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)magnesium

Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)magnesium

30

Ethandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)magnesium

Ethandiylbis(2-methyl-4-{3,5-di-(trifluoromethyl)}phenyl-1-indenyl)magnesium

35

Derartige Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen II lassen sich nach literaturbekannten Methoden erhalten, beispielsweise durch die, vorzugsweise stöchiometrische, Umsetzung einer Organometallverbindung oder eines Hydrids des Alkali- oder Erdalkalimetalls mit dem entsprechenden Cyclopentadienyltyp-Kohlenwasserstoff. Geeignete Organometallverbindungen sind beispielsweise n-Butyllithium oder Di-n-butylmagnesium.

40

Die Umsetzung der verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexe I mit den Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen, vorzugsweise der Formeln II oder IIa) findet üblicherweise in einem organischen Lösungs- oder Sus-

45

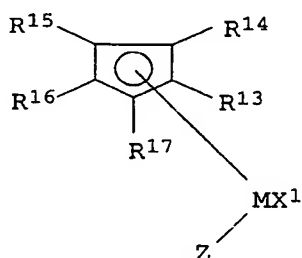
20

pensionsmittel, vorzugsweise in einem Ether wie Diethylether, THF und im Temperaturbereich von - 78 bis 100 °C, vorzugsweise im Temperaturbereich von 0 bis 60°C statt. Das molare Verhältnis des Übergangsmetallaromatkomplexes I zu dem Cyclopentadienylderivat 5 von Alkali- oder Erdalkalimetallen liegt üblicherweise im Bereich von 0,8 : 1 bis 1 : 1,2, vorzugsweise bei 1 : 1.

Die erfindungsgemäßen, racemischen Metallocenkomplexe sind vorzugsweise solche der allgemeinen Formel III

10

15



(III),

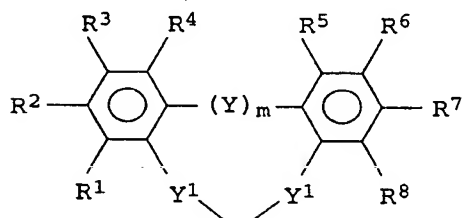
in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

20

M

Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

25

X¹

30

wobei:

35 R¹, R⁸

gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Rest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

45

21

R² bis R⁷

gleich oder verschieden Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkylrest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl,

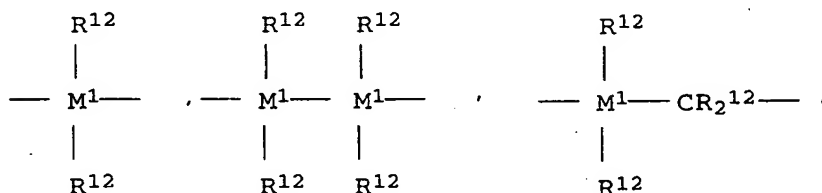
benachbarte Reste R² bis R⁷ können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,

15

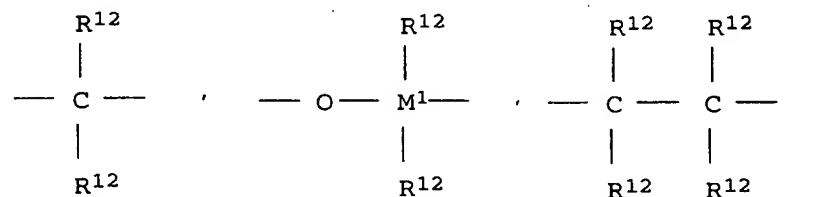
Y, Y¹

gleich oder verschieden

20



25



30

= BR¹², = AlR¹², -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂,
= NR¹², = CO, = PR¹² oder = P(O)R¹²,

wobei

35

R¹²

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₈-C₄₀-Arylalkenyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R¹² mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

40

M¹

Silicium, Germanium oder Zinn ist und

45 m

0, 1, 2, 3 bedeutet,

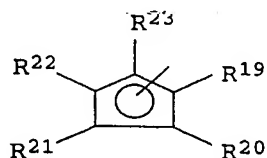
oder Y nicht-verbrückend ist und für zwei Reste R' und R" steht, wobei

- R' und R" gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Rest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, oder zusammen mit benachbarten Resten R⁴ oder R⁵ für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Rest vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,
- R¹³ bis R¹⁷ gleich oder verschieden Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R¹⁸)₃ mit
- R¹⁸ gleich oder verschieden C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,

30

Z

für



steht,

35

wobei die Reste

- R¹⁹ bis R²³ gleich oder verschieden Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R²⁴)₃ mit

45

23

R²⁴ gleich oder verschieden C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,

oder wobei die Reste

5

R¹⁶ und Z gemeinsam eine Gruppierung $-[T(R^{25})(R^{26})]_q-E-$ bilden, in der

T

10

gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

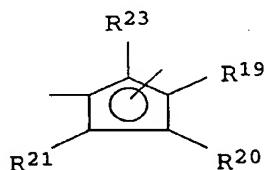
R²⁵, R²⁶

für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl oder C₆- bis C₁₅-Aryl

15 q

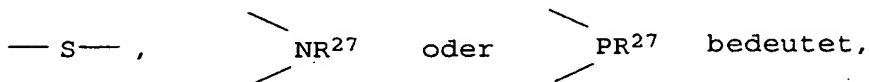
für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4,

20 E für



oder A steht, wobei A $—O—$,

25

mit R²⁷

gleich oder verschieden C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R²⁸)₃

30

mit R²⁸

gleich oder verschieden C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl oder Alkylaryl.

Bevorzugte Verbindungen der Formel III sind solche in welchen M
35 Titan, Hafnium und insbesondere Zirkonium bedeutet. Ferner sind verbrückte Verbindungen der Formel III besonders bevorzugt (ansa-Metallocene) in welchen R¹⁷ und R²³ von Wasserstoff verschiedene Substituenten bedeuten, wie C₁- bis C₁₀-Alkyl, also Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, i.-Butyl,
40 Hexyl, weiterhin C₆-C₁₀-Aryl, wie Phenyl oder Trialkylsilyl, wie Trimethylsilyl, T(R²⁵R²⁶) für Bis-C₁-C₁₀-alkylsilyl oder Bis-C₆-C₁₀-arylsilyl steht wie Dimethylsilyl, Diphenylsilyl, weiterhin für 1,2-Ethandiyl, Methylen und die Reste R¹³ bis R¹⁵ und R¹⁹ bis R²⁵ die bereits genannte Bedeutung haben und insbesondere
45 ein Indenyltyp-Ringsystem oder ein Benzoindenyltyp-Ringsystem bilden.

24

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen III sind jene, welche in den Beispielen beschrieben werden, und außerdem

Dimethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)

5 [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Diethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)

[bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

10 Dimethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-ethylcyclopentadienyl)

[bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(3-tert.-pentyl-5-methylcyclopentadienyl)

[bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

15

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethylindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

1,2-Ethandiylbis(1-{2,4,7-trimethylindenyl}) [bis(6-tert.-butyl-

20 4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

25 Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

30

Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methylindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-

35 methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

40 Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-6-isopropylindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

45

25

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-1-benzindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-1-benzindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-1-benzindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

10 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

15 Ethandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-tetrahydrobenzindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-isopropyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

40 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphtyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

45

Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Ethandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Ethandiylbis(2-methyl-4-{3,5-di-(trifluoromethyl)}phenyl-1-indenyl) zirkon

- 10 Die racemischen Metallocenkomplexe, vorzugsweise jene der allgemeinen Formel III, lassen sich im allgemeinen weiter modifizieren.

Insbesondere kann beispielsweise ein verbrückter Bisphenolatligand X^1 in dem Komplex III durch Substitution abgespalten und wiederverwendet werden. Geeignete Abspaltungs-(Substitutions-)methoden sind die Umsetzung der racemischen Metallocenkomplexe, vorzugsweise jene der allgemeinen Formel III mit einer Brönsted-Säure wie Halogenwasserstoff, also HF, HBr, HI, vorzugsweise HCl, welche in der Regel in Substanz oder als Lösung in Wasser oder organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, THF angewandt wird. Hierbei entsteht üblicherweise das der Formel III analoge Di-Halogenid ($X = F, Cl, Br, I$) und das Bisphenol. Ein weiteres gut geeignetes Substitutions-Verfahren ist die Umsetzung der racemischen Metallocenkomplexe, vorzugsweise jene der allgemeinen Formel III mit Organo-Aluminiumverbindungen wie Tri- C_1 -bis C_{10} -Alkylaluminium, also Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-butylaluminium. Hierbei entsteht nach derzeitigem Kenntnisstand im allgemeinen die zu III analoge Organo-Verbindung ($X =$ organischer Rest, z.B. C_1 - bis C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, i-Butyl) und beispielsweise das Organo-Aluminiumbinaphtholat. Analog kann auch verfahren werden, wenn der Ligand X^1 in dem Komplex III zwei nicht verbrückte Phenolatliganden ist.

35 Bei den Spaltungsreaktionen werden die Komponenten üblicherweise im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt.

Die Spaltungsreaktionen finden im allgemeinen unter Erhaltung der Stereochemie der Metallocenkomplexe statt, das bedeutet, es findet im allgemeinen keine Umwandlung der racemischen Form in die meso-Form der Metallocenkomplexe statt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß es sehr selektiv die racem-Form von Metallocenkomplexen zugänglich macht. Besonders vorteilhaft lassen sich verbrückte Indenyl- oder Benzoindenyltyp-Metallocene erhalten, welche in der Nachbarschaft

des Brückenglieds (sogenannte 2-Stellung) einen von Wasserstoff verschiedenen Liganden haben.

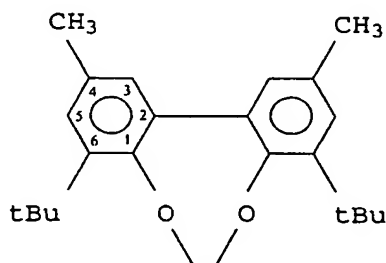
Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe, insbesondere jene der allgemeinen Formel III oder ihre, beispielsweise durch Substitution der Phenolatliganden zugänglichen, bereits beschriebenen Derivate lassen sich als Katalysatoren oder in Katalysatorsystemen für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Styrol, verwenden. Besonders vorteilhaft kommen sie zur Geltung bei der stereoselektiven Polymerisation von prochiralen, olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie Propylen, Styrol. Geeignete Katalysatoren oder Katalysatorsysteme, in welchen die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe als "Metallocenkomponente" fungieren können, werden üblicherweise mittels metalloceniumionenbildenden Verbindungen enthalten, wie beispielsweise in EP-A-0 700 935, Seite 7, Zeile 34 bis Seite 8, Zeile 21 und Formeln (IV) und (V) beschrieben. Weitere metalloceniumionenbildenden Verbindungen sind Alumoxan $(\text{AlO})_n$ wie Methylaluminoxan.

Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe, insbesondere jene der allgemeinen Formel III oder ihre, beispielsweise durch Abspaltung der Phenolatliganden zugänglichen, bereits beschriebenen Derivate lassen sich weiterhin als Reagenzien oder als Katalysatoren oder in Katalysatorsystemen in der stereoselektiven, insbesondere organischen Synthese verwenden. Beispielsweise seien genannt die stereoselektive Reduktionen oder stereoselektiven Alkylierungen von C=C-Doppelbindungen oder C=O-, C=N-Doppelbindungen.

Beispiele

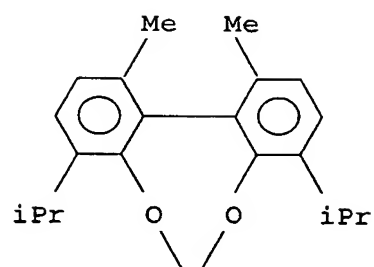
Abkürzungen und Akronyme

Me = Methyl, tBu = tert.-Butyl, iPr = iso-Propyl



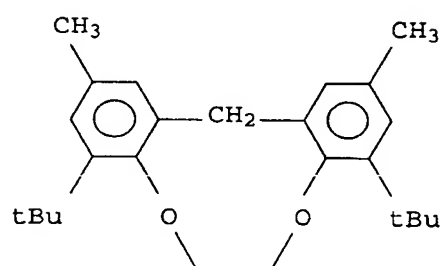
p-Me-bp

5



2,2'-[3-Me-6-iPr-
C₆H₂O₂]

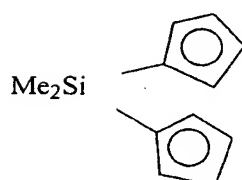
10



2,2'-CH₂[4-
Me-6-tBu-C₆H₂O]

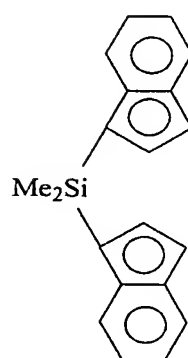
20

25



Me₂Si (Cp)₂

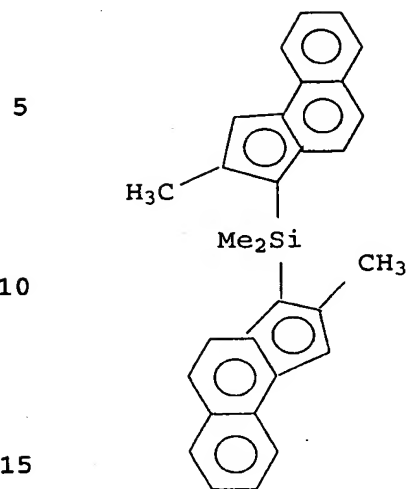
30



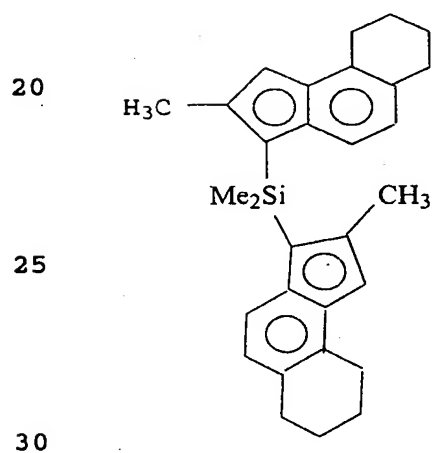
Me₂Si (ind)₂

40

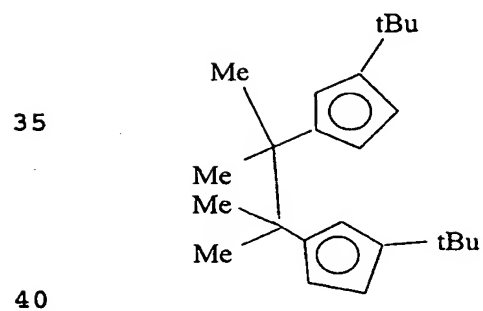
45



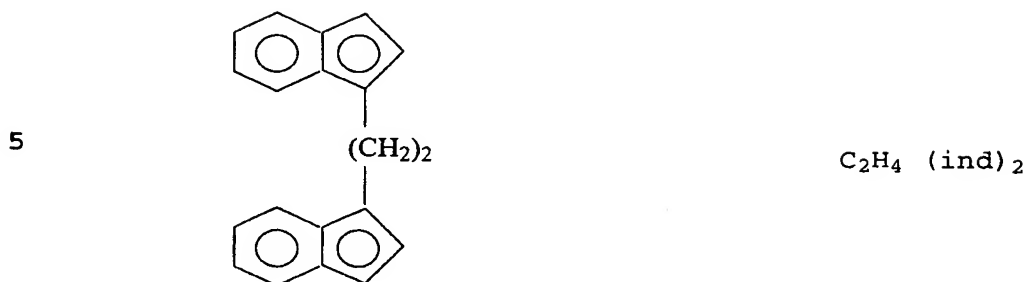
Me₂Si [3 - (2-Me-benz [e] -
idenyl)]₂



Me₂Si
[2-Metetrahydro-
benzo [e] inden-3-yl]



Me₄C₂ (3-tBuCp)₂



10

Beispiel A

Darstellung von Dichlorobis(6-t-butyl-4-methyl-phenoxy)zirkon-(THF)₂ [p-Me-bpZrCl₂(THF)₂]

- 15 Zu einer Lösung von 3,27 g (0,01 mol) 2,2'-Dihydroxy-3,3'-di-t-butyl-5,5'-dimethyl-biphenyl in 150 ml THF wurden bei Raumtemperatur unter Rühren portionsweise 0,483 g (0,02 mol) NaH zugegeben, anschließend bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt und dann die Suspension 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der
- 20 klaren, leicht orangefarbenen Lösung wurden unter Rühren portionsweise 3,8 g (0,01 mol) ZrCl₄·2THF zugegeben und die Suspension wieder 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene NaCl wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zum Rückstand wurden 100 ml Ether gegeben. Nach kurzer Zeit fiel aus der
- 25 zunächst klaren Lösung ein weißer Niederschlag aus. Die Lösung wurde zur Vervollständigung der Kristallisation auf -30°C gekühlt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit wenig kaltem Ether gewaschen. Man erhielt 4,59 g (73 % d.Th.) Dichlorobis(6-t-butyl-4-methylphenoxy)zirkonium x 2THF: [p-Me-bp]ZrCl₂·2THF.

30

¹H-NMR: (C₆D₆, 250 Mhz): 7,26 (d, 2H, C₆H₂), 7,04 (d, 2H, C₆H₂), 4,06 (b, 8H, THF), 2,21 (s, 6H, Me), 1,74 (s, 18H, t-Bu), 1,05 (b, 8H, THF)

35 Beispiel 1

Darstellung von rac-C₂H₄(ind)₂Zr(p-Me-bp)

a) Darstellung von C₂H₄(ind)₂Mg(THF)₂

- 40 Zu einer Lösung von 1,49 g (5,77 mmol) C₂H₄(indH)₂ in 150 ml Heptan wurden 6,3 ml Dibutylmagnesium in Heptan (6,3 mmol, 1 M Bu₂Mg-Lösung) bei Raumtemperatur zugegeben. Die Lösung wurde 5 h am Rückfluß erhitzt. Dabei entstand ein gelblicher Niederschlag. Die Suspension wurde auf -30°C gekühlt, der
- 45 Niederschlag abfiltriert, mit wenig Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde in wenig THF aufgenommen und mit Heptan überschichtet. Man erhielt das

$C_2H_4(ind)_2Mg(THF)_2$ in Form schwach violett gefärbter Nadeln.
Die Ausbeute betrug 1,86 g (76 % d.Th.)

b) Komplexierung

5

0,459 g (1,08 mmol) $C_2H_4(ind)_2Mg(THF)_2$ und 0,679 g (1,08 mmol) $p\text{-Me-bpZrCl}_2(THF)_2$ wurden trocken vermischt. Unter Rühren wurden 50 ml Toluol zugegeben und die Suspension zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dabei verfärbte sich die Lösung zunehmend gelb-orange und trübte ein. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Toluol des Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Pentan aufgenommen. Die leicht trübe Lösung wurde über Kieselgur filtriert und das Pentan im Vakuum entfernt. Man erhielt 0,495 g (68 % d.Th.) $rac\text{-}C_2H_4(ind)_2Zr(p\text{-Me-bp})$.

10

15

20

$^1H\text{-NMR}$: (C_6D_6 , 250 Mhz): 7,40 (d, 2H, $ind\text{-}C_6H_4$), 7,21 (d, 2H, C_6H_2), 6,9 (m, 6H, $ind\text{-}C_6H_4$), 6,77 (d, 2H, C_6H_2), 6,00 (d, 2H, $ind\text{-}C_3H_2$), 5,76 (d, 2H, $ind\text{-}C_9H_2$), 3,29 (m, 4H, C_2H_4), 2,18 (s, 6H, Me), 1,36 (s, 18H, t-Bu).

Beispiel 2

Darstellung von $rac\text{-}Me_2Si(2\text{-Me-tetrahydrobenzo[e]inden-3-yl})_2\text{-Zr}(p\text{-Me-bp})$

25

a) Darstellung von $Me_2Si(2\text{-Me-tetrahydrobenzo[e]inden-3-yl})_2\text{-Mg}(THF)_2$

30

35

40

Zu einer Lösung von 1 g (2,35 mmol) $rac\text{-}Me_2Si(2\text{-Me-tetrahydrobenzo[e]inden-3-yl})_2Mg$ in 100 ml Heptan wurden 2,5 ml (2,5 mmol) einer 1 M Dibutylmagnesiumlösung in Heptan gegeben. Die Lösung wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 0,4 ml THF zugegeben. Nach einigen Tagen bei Raumtemperatur wurden gelb grüne Nadeln von $Me_2Si(2\text{-Me-tetrahydrobenzo[e]inden-3-yl})_2Mg(THF)_2 \cdot (C_7H_{16})_{0,5}$ durch Abdekantieren isoliert, mit wenig Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 0,57 g (38 % d.Th.) des gewünschten Produktes erhalten.

$^1H\text{-NMR}$: (CH_2Cl_2 , 600 Mhz): 7,53 (d, 2H, C_6H_2), 6,55 (d, 2H, C_6H_2), 6,28 (s, 2H, C_5H_1), 3,2-2,4 (m), 2,2-1,5 (m), 0,65 (d, 6H, Me_2Si)

45

b) Darstellung von $rac\text{-}Me_2Si(2\text{-Me-tetrahydrobenzo[e]inden-3-yl})_2\text{-Zr}(p\text{-Me-bp})$

500 mg (0,85 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-tetrahydrobenzo[e]inden-3-yl})_2\text{-Mg}(\text{THF})_2$ und 556 mg (0,85 mmol) $\text{p-Me-bpZrCl}_2(\text{THF})_2$ wurden trocken vermisch. Unter Rühren gab man 60 ml Toluol zu und rührte die Suspension zwei Tage bei Raumtemperatur. Dabei verfärbte sich die Lösung zunehmend gelb und trübte ein. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Toluol des Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Pentan aufgenommen. Die leicht trübe Lösung wurde filtriert und das Pentan im Vakuum entfernt. Man erhielt 0,498 g (70 % d.Th.) $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-tetrahydrobenzo[e]inden-3-yl})_2\text{Zr}(\text{p-Me-bp})$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250 Mhz): 7,46 (d, 2H, ind- C_6H_2), 7,22 (d, 2H, C_6H_2), 6,73 (d, 2H, C_6H_2), 6,52 (d, 2H, ind- C_6H_2), 6,09 (s, 2H, C_5H_1), 2,46 (s, 6H, ind-Me), 2,21 (s, 6H, Me), 138 (s, 18H, t-Bu), 0,96 (s, 6H, Me_2Si)

Beispiel 3

Darstellung von $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$

Zu einer Lösung von 2,28 g (12,10 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CpH})_2$ in 60 ml Heptan wurden 11,21 ml (12,20 mmol) einer 1,08 m Dibutylmagnesiumlösung in Heptan zugegeben. Dabei trübte sich die Lösung durch einen weißen Niederschlag ein. Die Lösung wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemperatur wurden 3 ml (37 mmol) THF zugegeben. Die Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, im Hochvakuum auf ca. 30 ml eingengt und bei -30°C kühlgestellt. Nach einigen Tagen wurde der weiße Niederschlag abfiltriert, mit wenig Heptan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 3,35 g (78 %) $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen in ppm (CD_2Cl_2 , interner Standard TMS, 298 K, 250 MHz)

		Zuordnung
35	6,21 tp	C_5H_4
	6,09 sb	C_5H_4
	3,64 m	THF
	1,85 m	THF
40	0,54 s	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$

Beispiel 4

Darstellung von $\text{Me}_4\text{C}_2(3\text{-}^t\text{Bu-Cp})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$

Zu einer Lösung von 6,78 g (20,76 mmol) $\text{Me}_4\text{C}_2(3\text{-}^t\text{Bu-CpH})_2$ in 200 ml Heptan wurden 23 ml (23 mmol) einer 1 M Dibutylmagnesium-Lösung in Heptan gegeben. Die Lösung wurde unter Rückfluß 5 h er-

hitzt. Dabei war die Entwicklung von Butan zu beobachten. Zu der leicht gelblichen Lösung wurden 4 ml THF gegeben, eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, auf ein Viertel eingeeengt und auf -30°C gekühlt. Nach einigen Tagen hatten sich farblose Kristalle gebildet. Diese wurden durch Dekantieren abgetrennt, mit wenig Heptan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Dabei wurden 6,83 g (78 %) $\text{Me}_4\text{C}_2(3\text{-}^t\text{Bu-Cp})_2\text{Mg}(\text{THF})$ erhalten. Weiteres Einengen der Mutterlauge und Kühlung auf -30°C ergaben nach gleicher Aufarbeitung weitere 0,35 g (4 %) $\text{Me}_4\text{C}_2(3\text{-}^t\text{Bu-Cp})_2\text{Mg}(\text{THF})$.

10

^1H -NMR-Verschiebungen in ppm (CD_2Cl_2 , interner Standard TMS, 298 K, 600 MHz)

		Zuordnung
15	5,96 (tP, 1H)	C_5H_3 (H2)
	5,56 (tP, 1H)	C_5H_3 (H4)
	5,47 (tP, 1H)	C_5H_3 (H5)
	1,54 (s, 6H)	$\text{C}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_31)$
20	1,40 (s, 6H)	$\text{C}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_32)$
	1,16 (s, 18H)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Beispiel 5

Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{ind})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$

25

Zu einer Lösung von 10,54 g (36,54 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{indH})_2$ in 150 ml Heptan wurden 37 ml (37 mmol) einer 1 M Dibutylmagnesiumlösung in Heptan gegeben. Die Lösung wurde 8 h unter starkem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Dabei entstanden geringe Mengen eines Niederschlages. Bei Raumtemperatur wurden dann unter starkem Rühren 30 ml THF (0,37 mol) zugegeben. Sofort fiel ein weiß-rosafarbener Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mit wenig Heptan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Dabei wurden 9,98 g (61 %) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{ind})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ erhalten. Das Filtrat wurde am Hochvakuum stark eingeeengt und die Lösung bei -30°C kühlgestellt. Nach einigen Tagen wurden durch identische Aufarbeitung weitere 1,85 g (11 %) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{ind})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ erhalten.

Gesamtausbeute: 72 %

40

45

¹H-NMR-Verschiebungen in ppm (CD₂Cl₂, interner Standard TMS, 298 K, 250 MHz)

		Zuordnung
5	7,96 (d, 2H) ³ J (7,9 Hz)	C ₆ H ₄
	7,52 (d, 2H) ³ J (7,9 Hz)	C ₆ H ₄
	6,98 (d, 2H) ³ J (3,3 Hz)	C ₅ H ₂
	6,93 (tP, 2H)	C ₆ H ₄
10	6,83 (tP, 2H)	C ₆ H ₄
	6,53 (d, 2H) ³ J (3,1 Hz)	C ₅ H ₂
	3,03 (d, 8H)	THF
	1,51 (b, 8H)	THF
15	0,94 (s, 6H)	(CH ₃) ₂ Si

Beispiel 6

Darstellung von Me₂Si(3-^tBu-Cp)₂Mg(THF)₂

- 20 Zu einer Lösung von 5,37 g (17,86 mmol) Me₂Si(3-^tBu-CpH)₂ in 200 ml Heptan wurden 19,65 ml (19,65 mmol) einer 1 M Dibutylmagnesiumlösung in Heptan gegeben. Die Reaktionslösung wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei war die Entwicklung von Butan zu beobachten. Die klare Lösung wurde auf ca. ein Dritte eingeeengt.
- 25 Bei Raumtemperatur wurden 3 ml (36,86 mmol) THF zugegeben und die Lösung auf -30°C gekühlt. Nach einigen Tagen entstanden teils farblose Kristalle, teils amorpher Niederschlag. Beides wurde durch Dekantieren isoliert, mit wenig Heptan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Dabei wurden 5,1 g (61 %) Me₂Si(3-^tBu-Cp)₂Mg(THF)₂ erhalten. Weiteres Einengen der Mutterlauge und
- 30 Kühlung auf -30°C ergaben nach identischer Isolierung weitere 2,0 g (24 %) Me₂Si(3-^tBu-Cp)₂Mg(THF)₂.

35 ¹H-NMR-Verschiebungen in ppm (D⁸-THF, interner Standard TMS, 298 K, 600 MHz)

		Zuordnung
	6,14 (s, 2H)	C ₅ H ₃ (H4)
	6,00 (s, 2H)	C ₅ H ₃ (H2)
40	5,67 (s, 2H)	C ₅ H ₃ (H5)
	1,16 (s, 18H)	(CH ₃) ₃ C
	0,37 (b, 6H)	(CH ₃) ₂ Si

Beispiel 7

Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(3-(2\text{-Me-benz[e]indenyl})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$

Zu einer Suspension von 1,09 g (2,61 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(3-(3\text{H-2-Me-benz-}$
 5 $[\text{e}]indenyl)_2$ in 80 ml Heptan wurden bei Raumtemperatur 3 ml
 (3 mmol) einer 1 M Dibutylmagnesiumlösung zugegeben. Die
 Suspension wurde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Kurz vor dem
 Siedepunkt war die Lösung klar. Nach ca. 30 min trübte sich die
 Lösung durch ausgefallenes Produkt. Dabei war die Entwicklung von
 10 Butan zu beobachten. Nach 12-stündigem Sieden wurde zu der gelben
 Suspension bei Raumtemperatur 6 ml (74 mmol) THF gegeben. Der
 Feststoff verfärbte sich leuchtend gelb. Nach 1 h Rühren bei
 Raumtemperatur wurde die Suspension auf ca. 20 ml am Hochvakuum
 eingengt, der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Heptan
 15 gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1,29 g (85 %) $\text{Me}_2\text{Si}(3-(2\text{-Me-benz[e]indenyl})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ erhalten.

^1H -NMR-Verschiebungen in ppm (C_6D_6 , interner Standard TMS, 298 K,
 250 MHz)

20		Zuordnung
	8,45 (d, 2H)	C_6H_4 oder C_6H_2
	8,34 (d, 2H)	C_6H_4 oder C_6H_2
	8,23 (d, 2H)	C_6H_4 oder C_6H_2
25	7,82 (d, 2H)	C_6H_4 oder C_6H_2
	7,42 (tP, 2H)	C_6H_4
	7,22 (tP, C_6D_6)	C_6H_4
	7,14 (s, 2H)	C_5H
30	2,95 (s, 6H)	CH_3
	2,79 (b, 8H)	THF
	1,10 (s, 6H)	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$
	1,07 (b, 8H)	THF

35

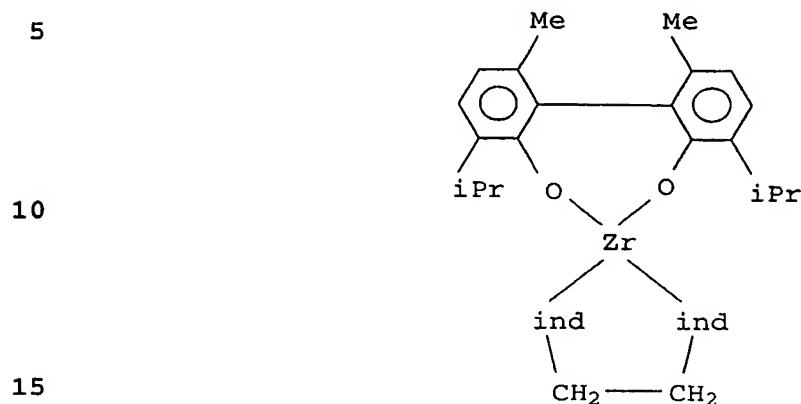
Beispiel 8

Darstellung von $\text{rac-C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{Zr}-(2,2'-(3\text{-Me-6-iPr-C}_6\text{H}_2\text{O})_2)$

0,172 g (0,40 mmol) $2,2'-(3\text{-iPr-5-Me-C}_6\text{H}_2\text{O})_2\text{Zr}(\text{THF})_2$ und 0,245 g
 40 (0,40 mmol) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ wurden trocken vermisch und in
 20 ml Toluol gelöst. Die Lösung verfärbte sich zunehmend gelb und
 trübte sich ein. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das
 Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan
 aufgenommen. Das $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$ wurde abfiltriert und mit Hexan
 45 gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum entfernt und
 der Rückstand in 3 ml Toluol aufgenommen. Nach einigen Tagen bei
 Raumtemperatur entstanden hellgelbe Kristalle. Diese wurden durch

36

Dekantieren isoliert und im Hochvakuum getrocknet. Dabei wurden 0,110 g (41 %) $\text{rac-C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{Zr}-(2,2'-(3\text{-Me-6-iPr-C}_6\text{H}_2\text{O})_2)$ isoliert.



$^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen in ppm (C_6D_6 , interner Standard TMS, 298 K, 600 MHz)

20	xA	Zuordnung
	7,36 (d, 2H) ^3J (8,5 Hz)	C_6H_4 (H7)
	7,15 (unter C_6D_6 Signal)	C_6H_4 (H4)
	6,94 (t^p , 2H)	C_6H_4 (H6)
25	6,87 (t^p , 2H)	C_6H_4 (H5)
	6,80 (d, 2H) ^3J (7,6 Hz)	C_6H_2 (H5)
	6,71 (d, 2H) ^3J (8,5 Hz)	C_6H_4 (H4)
	5,93 (d, 2H) ^3J (3,1 Hz)	C_5H_2 (H2)
	5,53 (d, 2H) ^3J (3,0 Hz)	C_5H_2 (H3)
30	3,23 (s, 6H)	C_2H_4
	2,82 (sp, 2H) ^3J (6,8 Hz)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$
	1,91 (s, 6H)	CH_3
	1,40 (d, 6H) ^3J (7,1 Hz)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$
35	1,16 (d, 6H) ^3J (6,6 Hz)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$

Beispiel 9

Darstellung von $2,2'\text{-CH}_2\text{-(4-Me-6-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O})_2\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2$

- 40 Zu einer Lösung von 10,2 g (30 mmol) $2,2'\text{-CH}_2\text{-(4-Me-6-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{OH})_2$ in 100 ml THF wurden portionsweise 1,44 g (60 mmol) NaH gegeben. Anschließend wurde die Suspension 24 h unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemperatur wurden dann zu der orangenen, klaren Lösung 11,3 g (30 mmol) $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ zugegeben und die Lösung 12 h unter
- 45 Rückfluß erhitzt. Das entstandene NaCl wurde abfiltriert, mit THF gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats am Hochvakuum entfernt. Zum aufgeblähten Rückstand wurden 50 ml Ether gegeben.

37

Nach kurzer Zeit fiel aus der, zunächst klaren Lösung, ein weißer Niederschlag aus. Dieser wurde durch Dekantieren abgetrennt, mit wenig Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 12,38 g (64 %) $2,2'\text{CH}_2\text{-(4-Me-6-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O)}_2\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2$ erhalten. Die Mutterlauge und die Waschlösung wurden vereinigt, im Hochvakuum stark eingeengt und bei -30°C kühlgestellt. Nach einigen Tagen wurde der kristalline Niederschlag auf gleiche Weise isoliert. Dabei wurden weitere 2,11 g (11 %) $2,2'\text{CH}_2\text{-(4-Me-6-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O)}_2\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2$ erhalten.

10 Gesamtausbeute: 75 %

$^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen in ppm (CD_2Cl_2 , interner Standard TMS, 298 K, 250 MHz)

15			Zuordnung
	7,16 (d, 2H) ^4J (1,8 Hz)	7,27	C_6H_2
	6,96 (d, 2H) ^4J (1,9 Hz)	7,05	C_6H_2
	5,3 (b, 1H)		CH_2
	4,45 (m, 8H)		THF
20	3,33 (d, 1H) ^3J (1,9 Hz)		CH_2
	2,31 (s, 6H)	2,34	CH_3
	2,04 (m, 8H)		THF
	1,49 (s, 18H)	1,56	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$

25

30

35

40

45

Beispiel 10

Darstellung von $\text{rac-Me}_2\text{SiCp}_2\text{Zr}(2,2'\text{-CH}_2\text{-(4-Me-6-}^t\text{BuC}_6\text{H}_2\text{O)}_2)$

- 0,374 g (1,05 mmol) $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ und 0,680 g (1,05 mmol)
- 5 $2,2'\text{-CH}_2\text{-(4-Me-6-}^t\text{BuC}_6\text{H}_2\text{O)}_2\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2$ wurden trocken vermisch und in 30 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich gelb verfärbte und trüb wurde. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Heptan aufgenommen. Das $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$ wurde abfiltriert, mit Heptan
- 10 gewaschen und das Filtrat auf ca. 30 ml eingeeengt. Nach einigen Tagen bei Raumtemperatur bildeten sich gelbe Kristalle. Diese wurden durch Dekantieren isoliert und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 0,311 g (48 %) $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{Zr}(2,2'\text{-CH}_2\text{-(4-Me-6-}^t\text{BuC}_6\text{H}_2\text{O)}_2)$ isoliert. Einengen der Mutterlauge und Kühlung auf -30°C ergaben
- 15 nach einigen Tagen mit identischer Aufarbeitung weitere 0,154 g (24 %) $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{Zr}(2,2'\text{-CH}_2\text{-(4-Me-6-}^t\text{BuC}_6\text{H}_2\text{O)}_2)$ isoliert. Gesamtausbeute 72 %

- $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen in ppm (CD_2Cl_2 , interner Standard TMS,
- 20 298 K, 600 MHz)

		Zuordnung
	7,09 (d, 2H) ^4J (1,3 Hz)	C_6H_2 (H6)
	6,92 (d, 2H) ^4J (1,5 Hz)	C_6H_2 (H4)
25	6,85 (t ^p , 2H)	C_5H_4
	6,17 (t ^p , 2H)	C_5H_4
	6,01 (t ^p , 2H)	C_5H_4
	5,95 (t ^p , 2H)	C_5H_4
30	4,21 (d, 1H) ^3J (13,8 Hz)	CH_2 - -
	3,11 (d, 1H) ^3J (13,8 Hz)	CH_2
	2,26 (s, 6H)	CH_3
	1,41 (s, 18H)	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$
35	0,811 (s, 6H)	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$

Beispiel 11

Darstellung von $\text{rac-Me}_2\text{Si}(3\text{-(2-Me-benz[e]indenyl)}_2\text{Zr}(2,2'\text{-(3-}^t\text{Bu-5-Me-C}_6\text{H}_2\text{O)}_2)$

- 40 17 mg (0,029 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-(2-Me-benz[e]indenyl)}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ und 18,3 mg (0,0291 mmol) $2,2'\text{-(3-}^t\text{Bu-5-Me-C}_6\text{H}_2\text{O)}_2\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2$ wurden in einem NMR-Rohr trocken vermisch und in 0,5 ml C_6D_6 gelöst. Nach 6 Tagen bei Raumtemperatur ist die Lösung gelb. Neu entstanden
- 45 ist ein weißer Niederschlag. Es wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen.

39

^1H -NMR-Verschiebungen in ppm (C_6D_6 , interner Standard TMS, 298 K, 250 MHz)

		Zuordnung
5	8,63 (d)	C_6H_4 oder C_6H_2
	7,97 (d)	C_6H_4 oder C_6H_2
	7,78 (m)	C_6H_4 oder C_6H_2
	7,82	C_6H_4 oder C_6H_2
10	7,52 (m)	C_6H_4 oder C_6H_2
	7,35-7,03 (m)	C_6H_4 oder C_6H_2 , C_6H_2 (Phenoxyligand)
	6,97 (d)	C_6H_2 (Phenoxyligand)
	6,84 (s)	C_5H
15	3,43 (sb)	THF (frei)
	3,25 (s)	CH_3
	2,27 (s)	CH_3 (Phenoxyligand)
	1,45 (m)	THF (frei)
	1,23 (s)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$
20	1,16 (s)	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$

Beispiel 12

Darstellung von $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{THF})_2$

- 25 5,21 g (13,81 mmol) $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ wurden in 150 ml Toluol suspendiert. Hierzu gab man bei 0°C 16 g (82,3 mmol) $\text{Me}_3\text{SiO}-2,6\text{-(CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3$ und die Suspension wurde anschließend 12 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in
- 30 80 ml THF aufgenommen. Diese Lösung wurde mit Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen bei Raumtemperatur bildeten sich farblose Kristalle, die durch Dekantieren isoliert und im Hochvakuum getrocknet wurden. Man erhielt 1,82 g (3,31 mmol) $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{THF})_2$. Weiteres Einengen der Mutterlauge und Kühlung auf
- 35 -30°C ergaben nach identischer Isolierung weitere 2,20 g (4,01 mmol) $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{THF})_2$.

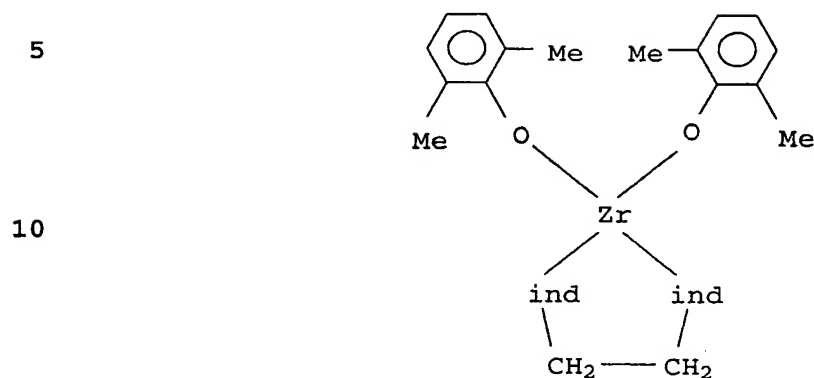
Gesamtausbeute: 4,02 g (7,32 mmol, 53%) $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{THF})_2$

40 Darstellung von $\text{rac-C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{Zr}(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$

- 15,7 mg (0,028 mmol) $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{THF})_2$ und 12,1 mg (0,028 mmol) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ wurden in einem NMR-Rohr trocken vermischt und in 0,5 ml C_6D_6 gelöst. Nach 24 h bei Raumtemperatur
- 45 hatte sich die Lösung gelb verfärbt und durch ausfallendes $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$ eingetrübt. Es wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen,

40

das zeigte, daß ausschließlich die racemo-Form von $C_2H_4(ind)_2Zr-(O-2,4-Me_2C_6H_5)_2$ gebildet wurde.



1H -NMR-Verschiebungen in ppm (C_6D_6 , interner Standard TMS, 298 K, 250 NMz)

	Zuordnung
7,46 (d, 2H)	C_6H_4
7,02 (d, 2H)	C_6H_4
6,92 (d, 4H)	C_6H_3
6,82 (m, 4H)	C_6H_3 oder C_6H_4
6,44 (tp, 2H)	C_5H_4
6,14 (d, 2H)	C_5H_2
5,94 (d, 2H)	C_5H_2
3,52 (m, 2H)	C_2H_4
3,17 (m, 2H)	C_2H_4
1,97 (s, 6H)	CH_3

Beispiel 13

35 Darstellung von $rac-Me_2Si(ind)_2Zr(O-2,6-Me_2C_6H_3)_2$

25 mg (0,045 mmol) $Me_2Si(ind)_2Mg(THF)_2$ und 20,5 mg (0,045 mmol) $Cl_2Zr(O-2,6-Me_2C_6H_3)_2(THF)_2$ wurden in einem NMR-Rohr trocken vermischt und in 0,5 ml C_6D_6 gelöst. Nach 24 h bei Raumtemperatur

40 hatte sich die Lösung gelb verfärbt und durch ausfallendes $MgCl_2(THF)_2$ eingetrübt. Es wurde ein 1H -NMR-Spektrum aufgenommen, das zeigte, daß ausschließlich die racemo-Form von $Me_2Si(ind)_2Zr-(O-2,6-Me_2C_6H_3)_2$ gebildet wurde.

45

41

^1H -NMR-Verschiebungen in ppm (C_6D_6 , interner Standard TMS, 298 K, 250 NMz)

5		Zuordnung
	7,57 (d, 2H)	C_6H_4
	7,20 (d, 2H)	C_6H_4
	6,96 - 6,70 (m)	C_6H_3 oder C_6H_4
	6,47 (s, 4H)	C_5H_2
10	6,44 (tp, 2H)	C_6H_4
	2,37 - 1,97 (m, 6H)	CH_3
	0,81 (s, 6H)	Me_2Si

15

20

25

30

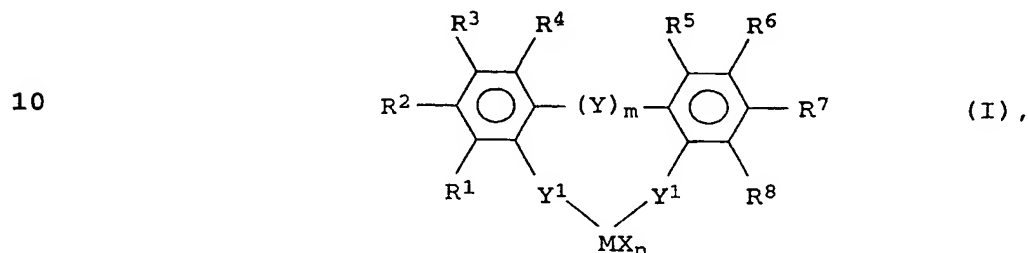
35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallocenkomplexen durch Umsetzung von verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexen der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

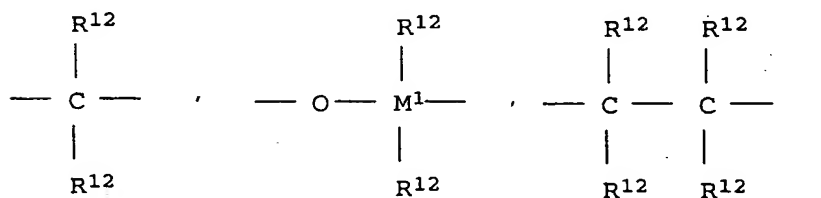
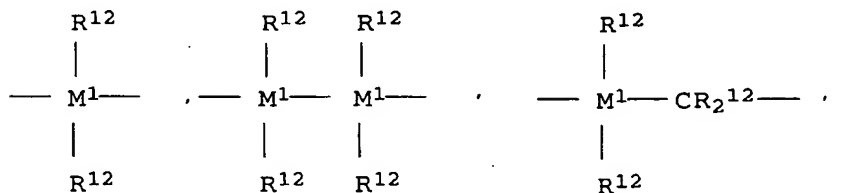
- 20 M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,
- 25 X gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR¹⁰ oder -NR¹⁰R¹¹,
- 30 n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,
- 35 R¹, R⁸ gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Rest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl,
- 40 wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,
- 45

43

R² bis R⁷ gleich oder verschieden Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkylrest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, benachbarte Reste R² bis R⁷ können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,

R¹⁰, R¹¹ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

Y, Y¹ gleich oder verschieden



= BR¹², = AlR¹², -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO,
= SO₂, = NR¹², = CO, = PR¹² oder = P(O)R¹²,

wobei

R¹² gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₈-C₄₀-Arylalkenyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei

44

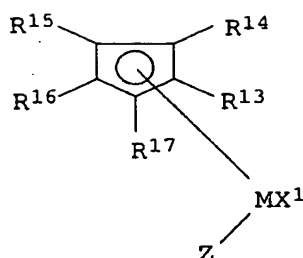
Reste R^{12} mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

- 5 M^1 Silicium, Germanium oder Zinn ist und
- m 0, 1, 2, 3 bedeutet,
- oder Y nicht-verbrückend ist und für zwei Reste R' und R'' steht, wobei
- 10 R' und R'' gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Rest tragen kann -, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $Si(R^9)_3$ mit R^9 gleich oder verschieden C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, oder zusammen mit benachbarten Resten R^4 oder R^5 für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Rest vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,

mit Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen und gegebenenfalls anschließende Substitution des verbrückten Aromatliganden oder der beiden nicht verbrückten Aromatliganden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei R^1 und R^8 in Formel I sperrige Substituenten sind.
- 35 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, wobei m in Formel I 0 bedeutet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei Y^1 gleich ist und Sauerstoff bedeutet.
- 40 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei Cyclopentadienylderivate des Magnesiums verwendet werden.
- 45 6. Racemische Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel III

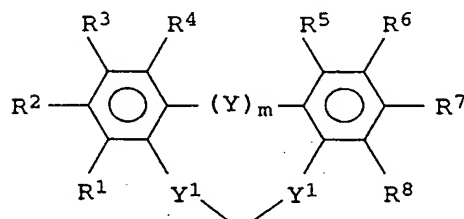
45



(III),

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

X¹

wobei:

R¹, R⁸ gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Rest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

R² bis R⁷ gleich oder verschieden Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkylrest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im

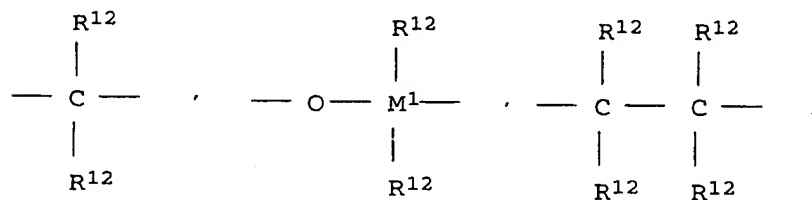
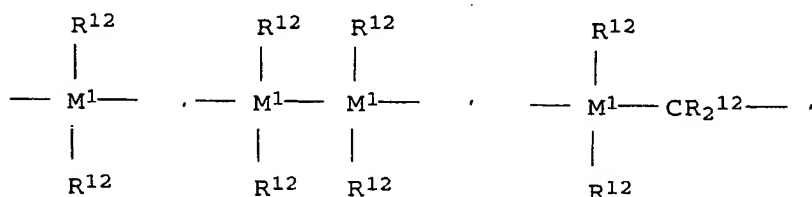
46

Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $\text{Si}(\text{R}^9)_3$ mit R^9 gleich oder verschieden C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl,

benachbarte Reste R^2 bis R^7 können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,

Y, Y^1

gleich oder verschieden



= BR^{12} , = AlR^{12} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO,
= SO_2 , = NR^{12} , = CO, = PR^{12} oder = $\text{P}(\text{O})\text{R}^{12}$,

wobei

R^{12}

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_8 - C_{40} -Arylalkenyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R^{12} mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M^1

Silicium, Germanium oder Zinn ist und

m

0, 1, 2, 3 bedeutet,

oder Y nicht-verbrückend ist und für zwei Reste R' und R'' steht, wobei

47

R' und R" gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Rest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl; Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R⁹)₃ mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, oder zusammen mit benachbarten Resten R⁴ oder R⁵ für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Rest vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,

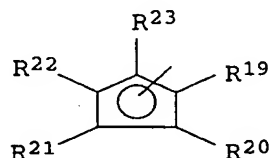
R¹³ bis R¹⁷ gleich oder verschieden Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R¹⁸)₃ mit

R¹⁸ gleich oder verschieden C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,

30

Z

für



steht,

wobei die Reste

35

R¹⁹ bis R²³ gleich oder verschieden Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R²⁴)₃ mit

40

45

R²⁴

gleich oder verschieden C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,

oder wobei die Reste

R^{16} und Z gemeinsam eine Gruppierung $-[T(R^{25})(R^{26})]_q-E$ - bilden, in der

5

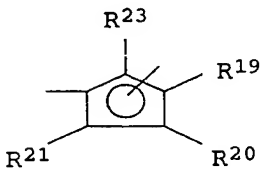
T gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

10

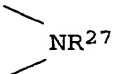
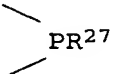
R^{25} , R^{26} für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl

q für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4,

15

E für  oder A steht, wobei A $—O—$,

20

$—S—$,  oder  bedeutet,

25

mit R^{27} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkyl-aryl oder $Si(R^{28})_3$

30

mit R^{28} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder Alkyl-aryl.

7. Racemische Metallocenkomplexe nach Anspruch 6, wobei R^{17} und R^{23} nicht Wasserstoff bedeuten, wenn R^{16} und Z gemeinsam eine Gruppierung $-[T(R^{25})(R^{20})]_q-E$ - bilden.

35

8. Verwendung von racemischen Metallocenkomplexen gemäß den Ansprüchen 6 bis 7 als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese.

40

45

Verfahren zur selektiven Herstellung racemischer Metallocenkomplexe

5 Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallocenkomplexen durch Umsetzung von verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallkomplexen mit Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen und gegebenenfalls anschließende Substitution der Aromatliganden.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05918

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07F17/00 C08F10/00 C07B53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07F C08F C07B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WILD, F.R.W.P. ET AL.: "ansa-metallocene derivatives. iv. synthesis and molecular structure of chiral ansa-titanocene derivatives with bridged tetrahydroindenyl ligands" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 232, 1982, pages 233-247, XP002089631 see the whole document	6-8
X	KUNTZ, B.A. ET AL.: "addition of sterically hindered, chiral crotyl ansa-titanocene complex to aldehydes" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 497, 1995, pages 133-142, XP004023851 see the whole document	6-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 1999

Date of mailing of the international search report

01/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No

PCT/EP 98/05918

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HABAUE, S. ET AL.: "optical resolution of chiral ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium derivatives by high-performance liquid chromatography" CHEMISTRY LETTERS, 1996, pages 383--384, XP002089633 see the whole document	6,7
X	SCHMIDT, K. ET AL.: "photochemical isomerization of me ₂ si-bridged zirconocene complexes. application to stereoselective synthesis of ansa-zirconocene binaphtholate stereoisomers" ORGANOMETALLICS, vol. 16, no. 8, 15 April 1997, pages 1724-1728, XP002089634 see the whole document	6,7
A	ERICKSON, M.S. ET AL.: "stereoselectivity in the synthesis of tetramethylethano-bridged 3,3'-di-tetr-butyltitanocene dichloride" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 415, 1991, pages 75-85, XP002089635 see the whole document	1-8
A	DE 195 25 184 A (BASF AG) 16 January 1997 see the whole document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05918

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19525184 A	16-01-1997	CN 1190399 A	12-08-1998
		WO 9703081 A	30-01-1997
		EP 0837866 A	29-04-1998
		US 5840950 A	24-11-1998
<hr/>			

INTERNATIONAL RESEARCHENBERICHT

PCT/EP 98/05918

IPK 6 C07F17/00 C08F10/00 C07B53/00

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

IPK 6 C07F C08F C07B

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------------------	--	--------------------

6-8

6-8

— / —

X Siehe Anhang Patentfamilie

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/02/1999

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: nales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05918

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HABAUE, S. ET AL.: "optical resolution of chiral ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium derivatives by high-performance liquid chromatography" CHEMISTRY LETTERS, 1996, Seiten 383--384, XP002089633 siehe das ganze Dokument ----	6,7
X	SCHMIDT, K. ET AL.: "photochemical isomerization of me ₂ si-bridged zirconocene complexes. application to stereoselective synthesis of ansa-zirconocene binaphtholate stereoisomers" ORGANOMETALLICS, Bd. 16, Nr. 8, 15. April 1997, Seiten 1724-1728, XP002089634 siehe das ganze Dokument ----	6,7
A	ERICKSON, M.S. ET AL.: "stereoselectivity in the synthesis of tetramethylethano-bridged 3,3'-di-tetrt-butyltitanocene dichloride" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Bd. 415, 1991, Seiten 75-85, XP002089635 siehe das ganze Dokument ----	1-8
A	DE 195 25 184 A (BASF AG) 16. Januar 1997 siehe das ganze Dokument -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05918

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19525184 A	16-01-1997	CN 1190399 A	12-08-1998
		WO 9703081 A	30-01-1997
		EP 0837866 A	29-04-1998
		US 5840950 A	24-11-1998
<hr/>			

THIS PAGE BLANK (USPTO)